

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
**Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-140652

(43) 公開日 平成11年(1999)5月25日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 23 C 16/44  
14/00  
C 23 P 4/00  
H 01 L 21/203  
21/285

識別記号

P I  
C 23 C 16/44  
14/00  
C 23 F 4/00  
H 01 L 21/203  
21/285

J  
B  
A  
S  
C

審査請求 未請求 請求項の数13 FD (全11頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-320429

(22) 出願日 平成9年(1997)11月6日

(71) 出願人 000227294  
アネルバ株式会社  
東京都府中市四谷5丁目8番1号  
(72) 発明者 小出 知昭  
東京都府中市四谷5丁目8番1号 アネルバ株式会社内  
(72) 発明者 小林 明子  
東京都府中市四谷5丁目8番1号 アネルバ株式会社内  
(72) 発明者 高 尚台  
東京都府中市四谷5丁目8番1号 アネルバ株式会社内  
(74) 代理人 弁理士 田宮 実社

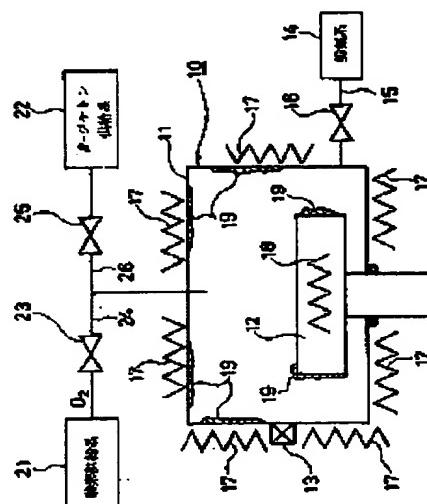
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 成膜処理装置内の付着金属膜のクリーニング方法

(57) 【要約】

【課題】 成膜処理装置内に付着した金層銅等の金属膜を、パーティクルや膜剥がれを発生することなく、綿麗に除去する。

【解決手段】 このクリーニング方法は、基板の表面に金属膜を堆積する成膜処理装置10で実施され、成膜時に成膜処理装置の内部に付着した金属膜19を酸化してその酸化膜を作る酸化工程と、酸化膜を錯化してその錯体を作る錯化工程と、錯体を昇華する昇華工程とからなるクリーニング工程からなり、そして酸化工程が律速過程となるようにクリーニング工程の条件が設定される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板の表面に金属膜を堆積する成膜処理装置で、成膜時に前記成膜処理装置の内部に付着した前記金属膜を、前記金属膜を酸化してその酸化膜を作る酸化工程と、前記酸化膜を錯化してその錯体を作る錯化工程と、前記錯体を昇華する昇華工程とからなるクリーニング工程によって、除去するクリーニング方法であり、前記酸化工程が律速過程となるように前記クリーニング工程の条件が設定されることを特徴とする成膜処理装置内の付着金属膜のクリーニング方法。

【請求項2】 基板の表面に金属銅を堆積する成膜処理装置で、成膜時に前記成膜処理装置の内部に付着した前記金属銅を、前記金属銅を酸化して酸化銅を作る酸化工程と、前記酸化銅を錯化して銅錯体を作る錯化工程と、前記銅錯体を昇華する昇華工程とからなるクリーニング工程によって、除去するクリーニング方法であり、前記酸化工程が律速過程となるように前記クリーニング工程の条件が設定されることを特徴とする成膜処理装置内の付着金属膜のクリーニング方法。

【請求項3】 前記酸化工程が律速過程となる前記クリーニング工程の前記条件は、錯化可能な雰囲気を作った後に、酸化可能な雰囲気を作ることによって設定されることを特徴とする請求項1または2記載の成膜処理装置内の付着金属膜のクリーニング方法。

【請求項4】 前記酸化工程が律速過程となる前記クリーニング工程の前記条件は、錯化可能な雰囲気と酸化可能な雰囲気を同時に作ることによって設定されることを特徴とする請求項1または2記載の成膜処理装置内の付着金属膜のクリーニング方法。

【請求項5】 前記銅錯体は、 $\beta$ -シケトンを用いて作られる $\beta$ -シケトン錯体であることを特徴とする請求項2記載の成膜処理装置内の付着金属膜のクリーニング方法。

【請求項6】 前記酸化可能な雰囲気は、前記成膜処理装置内に酸素を導入することにより作られることを特徴とする請求項3または4記載の成膜処理装置内の付着金属膜のクリーニング方法。

【請求項7】 前記錯化可能な雰囲気は、前記成膜処理装置内に $\beta$ -シケトンを導入することにより作られることを特徴とする請求項3または4記載の成膜処理装置内の付着金属膜のクリーニング方法。

【請求項8】  $\beta$ -シケトンとしてヘキサフロオロアセチルアセトンを用いることを特徴とする請求項5または7記載の成膜処理装置内の付着金属膜のクリーニング方法。

【請求項9】 前記酸化工程の反応を前記錯化工程の反応よりも過度に進行させないことを特徴とする請求項1または2記載の成膜処理装置内の付着金属膜のクリーニング方法。

【請求項10】 前記クリーニング工程の途中で排気速

度を間欠的に変化させることを特徴とする請求項1または2記載の成膜処理装置内の付着金属膜のクリーニング方法。

【請求項11】 前記成膜処理装置は、ホルンストリーム構造のガス導入ガイドを前記基板の前面空間に備えるCVD成膜装置であり、除去される前記金属銅は、主に前記ガス導入ガイドの基板対向面に付着した金属銅であることを特徴とする請求項2記載の成膜処理装置内の付着金属膜のクリーニング方法。

10 【請求項12】 前記酸化工程での酸化可能な雰囲気を酸素で作り、前記錯化工程での錯化可能な雰囲気を $\beta$ -シケトンで作った場合に、前記クリーニング工程の際、前記成膜処理装置内の温度は100～400°Cの範囲に含まれる温度であり、前記成膜処理装置内の圧力は酸素分圧で100mTorr～300mTorrであることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の成膜処理装置内の付着金属膜のクリーニング方法。

【請求項13】 前記酸化工程での酸化可能な雰囲気を酸素で作り、前記錯化工程での錯化可能な雰囲気を $\beta$ -シケトンで作った場合に、前記成膜処理装置内で、前記酸素の流量がモル比で前記 $\beta$ -シケトンの流量の5倍以下であることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の成膜処理装置内の付着金属膜のクリーニング方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は成膜処理装置内の付着金属膜のクリーニング方法に関し、特に、成膜時に成膜処理装置の内部に付着した金属銅等を綺麗に除去する

30 クリーニング方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 例えば金属銅を除去するクリーニング方法として、従来、化学気相エッチャリング法が知られている。この化学気相エッチャリング法の工程をミクロ的な観点で見ると、金属銅を酸化させて酸化銅を作製する工程（金属銅の酸化工程）と、当該酸化銅を錯化することにより銅錯体を作製する工程（酸化銅の錯化工程）と、当該銅錯体を昇華する工程（銅錯体の昇華工程）の3つの工程に分けることができる。これらの工程からなるクリーニング方法では、金属銅の酸化工程、酸化銅の錯化工程、銅錯体の昇華工程という順序で化学反応が起き、化学気相エッチャリングにより金属銅の除去が行われる。

40 【0003】 化学気相エッチャリングに関する従来の文献としては、特公平7-93289号公報（文献1）、A.Jain, T.T.Kodas, and M.J.Hampden-Smith SPIE2335 (1994) p52（文献2）、M.A.George, D.W.Hess, S.E.Bekk, J.C.Ivankovits, D.A.Bohling, and A.P.Lane J.Electrochem.Soc.142(1995) p961（文献3）、M.J.Hampden-Smith, T.T.Kodas, MRS Bulletin/June 1993 p39（文献4）を挙げることができる。

【0004】文献1では、集積回路製造に用いられる基板上の金属薄膜の蒸気相エッチング法に関して、金属薄膜の金属表面を、酸化可能な雰囲気中に分散させた有効量の $\beta$ -シケトン等と、揮発性の金属-配位子錯体を形成し得る条件下で接触させ、金属-配位子錯体を揮発させて金属表面をエッチングする。エッチング対象の金属には銅も含まれる。金属の酸化には酸素( $O_2$ )を利用し、 $\beta$ -シケトンとしてヘキサフルオロアセチルアセトンを使用する実施例が示されている。文献2では、金属銅の酸化に $H_2O_2$ 、酸化銅の錯化にヘキサフルオロアセチルアセトンを使用する例が説明されている。文献3では、金属銅の酸化に $O_2$ 、リモートプラズマを使用し、酸化銅の錯化にヘキサフルオロアセチルアセトンを使用する例が説明されている。文献4では、金属銅のエッチング技術の一例として、酸化雰囲気と $\beta$ -シケトンの一種であるヘキサフルオロアセチルアセトンによる金属銅のクリーニング法が開示されている。

【0005】上記のごとく、化学気相エッチング法に関しては、従来、金属銅の酸化させる方法として $H_2O_2$ 、 $O_2$ 、リモートプラズマ、 $O_2$ を用いる方法が知られていた。また酸化銅を錯化させる原料として、 $\beta$ -シケトンの一種であるヘキサフルオロアセチルアセトン(1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ペンタンジオン)が多く用いられることが知られている。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】成膜処理装置で基板表面に金属銅の膜を成膜する工程を、基板を交換しながら基板ごと連続して繰り返し行うと、成膜処理装置の内部に金属銅の膜が付着してしまう。成膜処理装置の内部に付着した膜が厚くなると、成膜工程で膜劣化等の問題が起るので、適宜なタイミングで付着膜を除去するクリーニング工程を実施することが必要となる。

【0007】しかし従来では、上記各文献に記載される通り、基板上の銅薄膜を除去するクリーニング方法が主なもので、成膜処理装置の内部に付着した金属銅の膜を除去するクリーニング方法は提案されていなかった。

【0008】そこで本発明者らは、成膜処理装置の内部に付着した金属銅を除去するクリーニングを、上記文献1に記載された化学気相エッチング法を応用して試みた。すなわち、文献1の化学気相エッチング法に準じて、酸素を用いて金属銅を酸化させて酸化銅を作り、さらにヘキサフルオロアセチルアセトンを用いて当該酸化銅を錯化して銅錯体を作り、この銅錯体を昇華させた。しかしながら、文献1に記載された方法に準じた化学気相エッチング法によれば、付着した金属銅膜がスポンジ状(多孔質状)になって継続的に除去できず、反対にパーティクルとして残留するという問題や、あるいは、付着膜の下面側に空洞が形成され、その結果、付着膜に割れが生じ、膜剥がれが生じるという問題が起きた。スポン

ジ状になった付着膜の状態を図3と図4の写真に示し、膜剥がれの状態を図5と図6の写真に示す。

【0009】以上のごとく、従来の化学気相エッチング法を用いても、成膜処理装置の内部に付着した金属銅の膜を継続的に除去することができなかつた。なお、ごく最近、Mark A.George, Alan J.Kobar, Scott E.Beck, Jen Waskiewicz, Ron M.Pearlstein, and David A.Bohlina "Chemical Vapor Etching of Copper for Cu CVD Chamber Cleaning" Advanced Metallizationand Interconnect Systems for ULSI Applications in 1997 (US session: 1997年9月30日～)といふ論文も出されている。この文献によれば、成膜処理装置内に付着した金属銅を除くクリーニング方法に関する研究報告がなされている。

【0010】本発明の目的は、上記の問題を解決することにより、成膜処理装置の内部に付着した金属銅等の金属膜を、パーティクルや膜剥がれを発生することなく、継続的に除去できるクリーニング方法を提供することにある。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明に係る成膜処理装置内の付着金属膜のクリーニング方法は、上記の目的を達成するため、次のように構成される。

【0012】本発明に係るクリーニング方法は、その前提として、基板の表面に金属膜を堆積する成膜処理装置で、成膜時に成膜処理装置の内部に付着した金属膜を、当該金属膜を酸化してその酸化膜を作る酸化工程と、酸化膜を錯化してその錯体を作る錯化工程と、錯体を昇華する昇華工程とからなるクリーニング工程によって、除去するよう構成されている。

【0013】第1のクリーニング方法は、上記の構成を有するクリーニング方法において、酸化工程が律速過程となるように上記クリーニング工程の条件が設定されることを特徴とする。

【0014】第2のクリーニング方法は、好ましくは上記金属膜は金属銅であり、酸化工程で酸化銅を作り、錯化工程で酸化銅を錯化して銅錯体を作り、さらに加えて酸化工程が律速過程となるようにクリーニング工程の条件が設定されることを特徴とする。

【0015】第3のクリーニング方法は、上記の方法で、酸化工程が律速過程となるクリーニング工程の条件が、錯化可能な雰囲気を作った後に、酸化可能な雰囲気を作ることによって設定されることを特徴とする。

【0016】第4のクリーニング方法は、上記の方法で、酸化工程が律速過程となるクリーニング工程の条件が、錯化可能な雰囲気と酸化可能な雰囲気を同時に作ることによって設定されることを特徴とする。

【0017】第5のクリーニング方法は、上記の方法で、好ましくは、銅錯体は、 $\beta$ -シケトンを用いて作られる $\beta$ -シケトン錯体であることを特徴とする。

【0018】第6のクリーニング方法は、上記の方法で、好ましくは、酸化可能な有圧気は、成膜処理装置内に酸素を導入することにより作られることを特徴とする。

【0019】第7のクリーニング方法は、上記の方法で、好ましくは、錯化可能な有圧気は、成膜処理装置内に $\beta$ -ジケトンを導入することにより作られることを特徴とする。

【0020】第8のクリーニング方法は、上記の方法で、好ましくは、 $\beta$ -ジケトンとしてヘキサフルオロアセチルアセトンを用いることを特徴とする。

【0021】第9のクリーニング方法は、上記の方法で、好ましくは、酸化工程の反応を錯化工程の反応よりも過度に進行させないことを特徴とする。酸化工程により生成した酸化銅の生成速度で錯化工程の反応速度の最大値が決まるが、錯化工程の基礎となる酸化工程が律速過程になるように、酸化工程の反応が過度に進行しないことが好ましい。

【0022】第10のクリーニング方法は、上記の方法で、好ましくは、クリーニング工程の途中で排気速度を間欠的に変化させることを特徴とする。

【0023】第11のクリーニング方法は、上記の方法で、好ましくは、成膜処理装置は、ホルンストリーム構造のガス導入ガイドを基板の前面空間に備えるCVD成膜装置であり、除去される金屬銅は、主にガス導入ガイドの基板対向面に付着した金屬銅であることを特徴とする。

【0024】第12のクリーニング方法は、上記の方法で、好ましくは、酸化工程での酸化可能な有圧気を酸素で作り、錯化工程での錯化可能な有圧気を $\beta$ -ジケトンで作った場合に、クリーニング工程の際、成膜処理装置内の温度は100~400°Cの範囲に含まれる温度であり、成膜処理装置内の圧力は酸素分圧で100mTorr~300mTorrであることを特徴とする。

【0025】第13のクリーニング方法は、上記の方法で、好ましくは、酸化工程での酸化可能な有圧気を酸素で作り、錯化工程での錯化可能な有圧気を $\beta$ -ジケトンで作った場合に、成膜処理装置内で、酸素の流量がモル比で $\beta$ -ジケトンの流量の5倍以下であることを特徴とする。

【0026】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の好適な実施形態を添付図面に基づいて説明する。

【0027】図1は、本発明に係るクリーニング方法が実施される成膜処理装置の概略図である。この成膜処理装置10では、真空容器11内の下部に基板ホルダ12が設けられている。成膜時に、基板ホルダ12の上には、成膜対象である基板が設置される。真空容器11の例えは周囲側壁には、基板を出し入れするためのゲートバルブ13、および真空容器11の内部を必要な真空状

態にする排気系14が設けられている。排気系14と真空容器11をつなぐ配管15にはメインバルブ16が付設される。真空容器11の周囲側壁、上壁、底壁の各々の外側にはヒータ17が配置される。ヒータ17は真空容器11の温度を所定温度に保持する。また基板ホルダ12の内部にもヒータ18が内蔵され、基板ホルダ12および基板を所定温度に保持する。ヒータ17、18へ加熱電力を供給するための電源、温度を検出するためのセンサ部の図示は省略されている。

【0028】真空容器11は、本来的に金層銅等の金属の膜を基板表面に堆積させる成膜処理装置を構成するものである。成膜の手法としては、スパッタリング、CVD等の任意の方法を適用することができる。成膜時には、ゲートバルブ13を経由して基板が搬入され、基板ホルダ12の上に載置される。その後、真空容器11内には排気系14によって成膜に適した必要な減圧状態に保持される。その状態で、基板の表面に対して成膜処理が施される。基板への成膜は、例えば枚葉式にて、複数の基板に対して連続的に行われる。実際に、真空容器11には、その成膜手法に応じて必要な成膜装置の構成が付加される。スパッタリングの場合にはターゲットやプラズマを生成するための電極等が付設され、CVDの場合には反応ガス等を導入し化学反応等を起こすための構成が付設される。図1の成膜処理装置では、成膜に関連する部分の構成の図示を省略している。

【0029】本実施形態では、成膜処理装置10において、基板の連続成膜の結果、真空容器11の内部（真空容器の壁面、配管、基板ホルダ周り）に付着した金層銅等の付着膜（付着金層膜）19を除去するクリーニング工程を主題として説明する。このクリーニング工程では、化学気相エッチングを利用して付着膜19を除去する。なお図1では、真空容器11の内面の一部や基板ホルダ12の外面の一部に付いた付着膜19を示しているが、実際に付着膜は、真空容器11の内面、基板ホルダ12の外面、真空容器11内の機器に付着している。

【0030】本実施形態に係る化学気相エッチングに基づくクリーニング工程を実施するための装置として、真空容器11に対して酸素供給系21と $\beta$ -ジケトン供給系22が設けられる。酸素供給系21はバルブ23を介して配管24で真空容器11に接続され、 $\beta$ -ジケトン供給系22はバルブ25を介して配管26で真空容器11に接続される。 $\beta$ -ジケトン供給系22では、例え窒素（N<sub>2</sub>）を利用してバーリングを行い、 $\beta$ -ジケトンを気化させる。液体の $\beta$ -ジケトンを気化するその他の方法としては、気化器を使用して液体を気化する方法（計測技術'97、10、p21~24）や、 $\beta$ -ジケトンの入った容器をチラー等の加熱機器で外側から恒温状態で暖める方法（同文献、p22、第2図）がある。こうして真空容器11内には気化した $\beta$ -ジケトンが導入される。かかる構成により、クリーニング工程の際、

7  
真空容器11の内部に酸素(O<sub>2</sub>)とβ-ジケトンが、以下に述べる適切なクリーニング条件を満たして導入される。ここで、β-ジケトンとして最も好ましいものはヘキサフルオロアセチルアセトンである。

【0031】成膜処理装置10において、化学気相エッティングを利用した本実施形態に係るクリーニング工程を実施する場合に、内部に付着した金属銅の膜19が、その表面から順次に円滑にエッティングされるようになるため、次のようなクリーニング工程の条件を満たすように設定されている。以下、クリーニング工程の条件を、実施例1、2に分けて説明する。

【0032】(実施例1) 成膜処理装置10では複数の基板の成膜(金属銅)が連続的に行われる。最後の基板の成膜が終了した後、真空容器11のゲートバルブ13を開いて基板を取り出す。この状態で、真空容器11の内部には金属銅の膜19が厚さ約2μmで付着している。その後、ゲートバルブ13を閉じ、ヒータ17、18により真空容器11と基板ホルダ12等の温度を好ましくは210°Cに保持すると共に、メインバルブ16を開き排気系14を動作させて真空容器11の内部を高い真空中に保持する。その後、メインバルブ16は閉じられる。

【0033】上記の状態で、最初に、バルブ25を開き、酸化されたβ-ジケトンを真空容器11内に導入する。ここではβ-ジケトンとしてヘキサフルオロアセチルアセトン(Hhfac)を用いた。このとき、バーリングに使用されるN<sub>2</sub>の流量は140sccm、ヘキサフルオロアセチルアセトンの流量は40sccmとした。

【0034】真空容器11内にβ-ジケトンを導入した後、3分後、内部圧力が約20Torrになった状態で、バルブ23を開き、酸素を20sccmの流量で真空容器11内に導入する。その後、メインバルブ16を開いて排気系14により真空容器11内の圧力を20Torrに制御する。真空容器11内に酸素を導入する際には、β-ジケトンは真空容器11内に十分に供給された状態にある。

【0035】酸素を導入して4分後、バルブ23、25を閉じ、β-ジケトン(ヘキサフルオロアセチルアセトン)と酸素の導入を止める。真空容器11の内部圧力は、排気系14の排気動作を制御することにより好ましい圧力状態に制御される。上記の結果、真空容器11内に付着した金属銅の膜19は、完全に除去されたことが確認された。これにより、クリーニング工程が完了した。

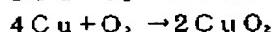
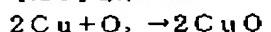
【0036】上記クリーニング工程の説明では操作手順の観点で説明された。ヒータ17、19の加熱動作、メインバルブ16を開いた状態での排気系14による真空容器11内の排気動作、バルブ25を開くことによるβ-ジケトンの導入、バルブ23を開くことによる酸素の導入等の制御は、図示しない制御器に従って行われるものとする。

【0037】以上の操作手順の上で重要なことは、真空容器11内へ酸素が導入される段階で、真空容器11内に十分な量のβ-ジケトンが供給されていることである。その結果、酸素による金属銅の酸化工程が律速過程になるというクリーニング条件が設定される。

【0038】次に、上記のクリーニング工程を化学反応というミクロの観点から説明する。上記の化学気相エッティング法を利用した金属銅のクリーニング工程をミクロ的な観点で見ると、(従来の技術)で既に述べた通り、金属銅の酸化工程と、酸化銅の錯化工程と、銅錯体の昇華工程とから成っている。これらの工程を化学式で表現すると、次の通りである。

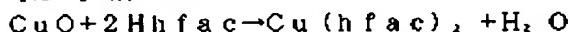
【0039】

【化1】酸化工程:



【0040】

【化2】錯化工程:



20  $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{Hhfac} \rightarrow \text{Cu(hfac)}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}$

【0041】

昇華工程: 表面に付着しているCu(hfac)<sub>2</sub>の昇華

【0042】上記において、金属銅の酸化工程、酸化銅の錯化工程、銅錯体の昇華工程という順序で化学反応が起きる。つまり上記クリーニング工程では、錯化工程は酸化工程の存在が前提となり、昇華工程では錯化工程の存在が前提となる。実施例1によるクリーニングでは、酸素による金属銅の酸化工程が律速過程になるように条件を設定することにより、錯化工程および昇華工程を促進し、真空容器内部に付着した金属銅の膜の表面からの円滑なエッティングを可能にしている。ここで、「酸素による金属銅の酸化工程が律速過程になる」とは、上記の3つの工程の化学反応で、酸化工程の化学反応が一番遅い速度で進行するということを意味する。酸化工程の反応速度によって、錯化工程の反応速度と昇華工程の反応速度が決まり、その結果、クリーニング工程全体の反応速度が決まるのである。換言すれば、本発明に係る化学気相エッティングを利用したクリーニング方法は、金属銅の酸化工程の反応が、錯化工程の反応に比較して過度に進行させないように、クリーニング条件を設定したものであるといふこともできる。

【0043】前述のクリーニング工程の操作手順に従えば、真空容器11内に酸素が導入される前の段階で、すなわち真空容器11内に酸化可能な雰囲気が作られる前の段階で、当該真空容器11内に錯化可能な雰囲気が十分な状態で作られているため、酸素による金属銅の酸化作用が起きると、即座に錯化工程が進行し、さらに昇華工程が進行し、銅錯体が排気される。従って、金属銅の

50 工程が進行し、銅錯体が排気される。従って、金属銅の

酸化工程の反応が、錯化工程の反応に比較して過度に進行することではなく、当該酸化工程が律速過程となる。

【0044】以上により、実施例1によるクリーニング方法によれば、酸素による金属銅の酸化工程が律速過程になるように条件を設定したため、真空容器11の内部に付着した金属銅の膜をその表面からの円滑にエッティングし除去できる。

【0045】次に、上記のクリーニング工程における排気動作を詳述する。クリーニング工程で、排気系14の排気動作は適切に制御される。好ましくは真空容器11内の排気能力を間欠的に変化させることにより、昇華工程等をよりいっそう進行させ、付着膜からの銅錯体の除去速度を高め、クリーニング工程の効率を高めていく。

【0046】上記クリーニング工程では、次の2つの理由により除去効率が低減する場合がある。第1に、クリーニング処理の時間が経過すると、付着した金属銅の表面近傍の銅錯体のガス分圧が高くなっていることにより、昇華工程が最終的に律速過程になるおそれがある。第2に、同様に、時間経過に伴い、付着した金属銅の表面近傍の銅錯体のガス分圧が高くなり、酸素の銅表面近傍の分圧が低くなるため、金属銅の酸化速度が低下してしまうおそれがある。

【0047】上記第1の理由の場合を詳述する。真空容器内へのガスの導入で同じ流量で内部圧力を高く保持したいがために排気速度を低下すると、反応生成物が排気されなくなり、反応生成物が真空容器内に長く滞在し、或る条件（排気速度が過度に低速である場合）では、反応生成物の真空容器内での割合が時間と共に高くなる。つまり反応生成物の分圧が高くなり、昇華速度が律速過程となる。

【0048】さらに具体的に説明する。真空容器内で滞留が生ぜず、真空容器内に入れたガスがそれまで存在したガスを追い出すように流れる理想的な場合を想定する。まず真空容器内の圧力が20Torrで、或る気体Aが充満しているとする。その時、異なる種類の気体Bを200scmの流量で流し、圧力を20Torrに維持するために、排気速度を0.1L（リットル）/秒とした場合、真空容器内の気体がAからBへと入れ替わるのに要する時間は約3分である。これに対して、真空容器内の圧力が200Torrで、或る気体Aが充満している時に、異なる種類の気体Bを200scmの流量で流し、圧力を200Torrに維持するために、排気速度を0.01L（リットル）/秒とした場合、真空容器内の気体がAからBへと入れ替わるのに要する時間は約30分である。すなわち後者は前者の10倍の時間がかかる。

【0049】上記の例を前述の実施例に当てはめて考えると、最初はN<sub>2</sub>とHfacの雰囲気だった真空容器内で、Cu(hfac)<sub>2</sub>の分圧が徐々に高くなっていくのと同じである。そして或る時間を境に真空容器内の

Cu(hfac)<sub>2</sub>の分圧がCu(hfac)<sub>2</sub>の飽和蒸気圧と同じになり、その時点で昇華工程が律速過程となる。つまり、（排気される銅錯体ガスの量）<（化学気相エッティングにより生成する銅錯体ガスの量）の関係が成立する場合には、時間の経過と共に徐々にCu(hfac)<sub>2</sub>の分圧が高くなり、ついには排気される銅錯体ガスの量以上に化学気相エッティングにより生成する銅錯体ガスの量が多くなることができます。昇華速度が遅くなり、最終的に昇華工程が律速なり。（排気される銅錯体ガスの量）=（化学気相エッティングにより生成する銅錯体ガスの量）となると考えられる。以上のことから、排気能力を変化させ、好ましくは排気速度を間欠的に変化させて排気を行う。

【0050】上記第2の理由の場合を詳述する。クリーニング工程が進行すると、付着した金属銅の近傍における気体は、銅錯体基体または反応生成物であるH<sub>2</sub>O気体の占める割合が多くなり、酸素の占める割合が徐々に少なくなり、酸素分圧の低下により銅薄膜の酸化速度が低下する。酸化工程が律速過程である場合の除去速度、つまり金属銅の酸化速度Rは、 $R = K \times [P_{O_2}]^n \times [Cu]$ （K：反応速度定数、[P<sub>O<sub>2</sub></sub>]：表面近傍の酸素の濃度、n：乗数（1）、[Cu]：O<sub>2</sub>と反応可能なCuの量あるいはCuの表面積）の式で表される。式で明らかなように、酸素分圧が低下すると、金属銅の酸化速度は低下する。さらに時間経過に伴い、付着した金属銅の表面近傍の銅錯体ガスの分圧が高くなることによって、O<sub>2</sub>の反応可能なCuの量、つまりCuの表面積に比例する量が多少減少する。式で明らかなように、金属銅の酸化速度はCuの表面積に比例するので、付着した金属銅の表面近傍の銅錯体ガスの分圧が高くなることによって、金属銅の酸化速度が低下する。そこで、例えば10μm以上の銅薄膜を除去する場合には、間欠排気を行い、酸化工程を促進する。

【0051】間欠排気に基づく真空容器11の内部圧力の調整は、排気系14の配管のコンダクタンスを変え、排気速度を変えることにより行っている。例えば、上記実施例1で、N<sub>2</sub>（140scm）、β-ジケトン（40scm）、酸素（20scm）を同時に真空容器11内に導入し、真空容器11内の圧力を20Torrに保持している場合、コンダクタンスは約0.1L（リットル）/秒に保持される。同様に、N<sub>2</sub>（140scm）、β-ジケトン（40scm）、酸素（20scm）を同時に真空容器11内に導入し、真空容器11内の圧力を200Torrに保持している場合、コンダクタンスは約0.01L（リットル）/秒に保持される。このとき、真空排気にはドライポンプが使用される。ドライポンプの排気速度は、公称1000L/sと大きいので、コンダクタンスに対して問題にならない。

【0052】排気速度を変え、高真空に排気を行う場合、排気系の配管のコンダクタンスを大きくする。上記

実施例1の通りクリーニング工程を行い、その途中で高真空中に排気を行う場合のコンダクタンスは約501/秒である。バルブ23、25を閉め、上記コンダクタンスを501/秒と大きくすることで、30秒以内で真空容器11内を $1 \times 10^{-1}$ Torr以下にすることができた。

【0053】次に実施例1のクリーニング方法における温度の条件、酸素分圧の条件、酸素と $\beta$ -ジケトンの流量関係の条件を説明する。温度の条件、酸素分圧の条件、酸素と $\beta$ -ジケトンの流量関係の条件は、次のように設定された。

【0054】温度は100°C以上400°C以下に設定された。温度が100°Cより小さくなると、酸化工程、錯化工程、昇華工程が実用的な速度で進行せず、また400°Cより大きくなると、 $\beta$ -ジケトンが酸化されて分解する。温度範囲としては、好ましくは、5000オングストローム/秒以上の除去速度を達成できる190~310°Cの範囲であり、さらに好ましくは210~230°Cである。

【0055】圧力は、酸素分圧として100mTorr以上300mTorr以下に設定された。酸素分圧が100mTorrより小さくなると、酸化工程、錯化工程、昇華工程が実用的な速度で進行せず、また300mTorrより大きくなると、酸化工程が律速過程とならない。酸素分圧の範囲としては、好ましくは、5000オングストローム/秒以上の除去速度を達成できる1~200Torrの範囲であり、さらに最も好ましい酸素分圧は2Torrである。

【0056】酸素と $\beta$ -ジケトンの流量関係は、真空容器11内で、酸素の流量がモル比で $\beta$ -ジケトンの流量の5倍以下であることが好ましい。特に、除去速度として5000オングストローム/秒以上を実現する場合には、酸素の流量がモル比で $\beta$ -ジケトンの流量の1/2になることが好ましい。

【0057】(実施例2) 上記実施例1のクリーニング方法では、先に $\beta$ -ジケトンを真空容器内に導入して錯化可能な雰囲気を作った状態で、その後、酸素を導入して酸化可能な雰囲気を作ったが、この実施例では、真空容器内への $\beta$ -ジケトンと酸素の導入を同時に、錯化可能な雰囲気と酸化可能な雰囲気を同時に作るように構成した。真空容器内で錯化可能な雰囲気と酸化可能な雰囲気を同時に作っても、上記のクリーニング条件(酸化工程が律速過程となる)を設定することができ、金属銅の付着膜の円滑なクリーニングを行うことができた。

【0058】図2に従って本発明に係るクリーニング方法が適用される成膜処理装置の具体的な例を説明する。この成膜処理装置はCVD装置である。図2において、図1で説明した要素と実質的に同一の要素には同一の符号を付している。

【0059】CVD装置で、真空容器11は排気系14と配管15とメインバルブ16とゲートバルブ13を備

え、基板ホルダ12の上には基板51が配置されている。基板ホルダ12の内部にはヒータ18が設けられる。真空容器11内にあって基板ホルダ12上の基板51の表面(成膜面)に対向するように基板の前面空間に設置されたガス導入ガイド52を備える。ガス導入ガイド52は、真空容器11の上壁側の端部にガス導入口53を有し、ガス導入口53から下側部分にガス整流部54を備える。ガス導入口53は、基板51の側からガス導入ガイド52を見てガス整流部54のほぼ中心部に位置し、基板51の中心と同軸となるように配置されている。ガス整流部54は基板51の成膜面に駆み、かつガス整流部54の開口面積(水平断面での開口部の面積)が基板51に近づくに従って次第に大きくなるように形成されている。図示例では、ガス導入ガイド52において、ガス導入口53から下端開口に至る下方へ延設される部分は、器具のホルンのごとく開口部がなめらかに拡大され、上記ガス整流部54を形成している。ガス整流部54の部分は、階段状に段階的に開口面積を拡大することもできる。ガス導入ガイド52のガス整流部54のホルン形状については、基板表面に沿って流れるガスの流速との関係で、中心部から周囲部に行くに従って基板との距離が徐々にまたは段階的に狭くなる形態を有するものということもできる。このようなホルンストリーム構造を有したガス導入ガイド52の構成および作用については特願平8-231513号に詳述される。

【0060】真空容器11の上壁11aにはガス導入配管55が取り付けられる。ガス導入配管55の基端は、基板51の表面に原料ガスを供給する原料ガス供給系30の気化器31が接続され、ガス導入配管55の終端はガス導入維手56を介して上記ガス導入口53に接続される。原料ガスが、原料ガス供給系30からガス導入配管55とガス導入ガイド52等を通して基板51の前面空間に供給されると、ヒータ18で加熱された基板51の表面および表面近傍では、原料ガスで化学反応が誘起され、基板表面に薄膜が堆積される。

【0061】上記真空容器11は、例えばステンレスまたはアルミニウム合金によって作られる。真空容器11には温度制御機構が付設され、この温度制御機構はヒータ57および温度センサ58等から構成される。真空容器11の温度は約60°Cに保持される。

【0062】原料ガス供給系30は、液体の原料を気化させ、ガス状の原料を基板51の前面空間に供給する。原料ガス供給系30は、液体である原料を詰めた原料容器32と、原料容器32から運ばれた液体の原料を気化させる上記の気化器31から構成される。さらに、気化器31で気化させた原料を真空容器11内に導くガス導入配管55と、ガス導入配管55に繋がるガス導入ガイド52も原料ガス供給系30の一部と考えることもできる。原料容器32と気化器31は送液用配管33で接続され、送液用配管33には原料の流量を調整する図示

ない液体流量調整器等が付設される。

【0063】気化器31には、水素ガス、ヘリウムガス、窒素ガスなどのキャリアガスを導入する配管34が付設されている。配管34にはキャリアガスの流量を調整する図示しないキャリアガス流量調整器が付設される。気化器31は、原料ガスとキャリアガスを混合できる構造を有する。気化器31には、前述の通り、気化された原料とキャリアガスを真空容器内に導入するガス導入配管55が接続されている。さらに、気化器31にはその温度を所定温度に制御する温度制御機構35が付設され、配管34にはその温度を所定温度に制御する温度制御機構36が付設され、ガス導入配管33にはその温度を所定温度に制御する温度制御機構37が付設されている。本実施形態では、気化器31、配管34、ガス導入配管37の各温度を例えば約50°Cに保持している。

【0064】ガス導入ガイド52にはその温度を適切に制御するガイド温度制御機構41が設けられている。さらにガス導入ガイド52の周囲には、このガス導入ガイド52を真空容器11内の所定位置に支持・固定するガス導入ガイド取付機構42が配置される。

【0065】ガイド温度制御機構41は、基板51に対するガス導入ガイド52の部分の裏面側に接触状態で設けられたヒータ43と、同裏面に接触状態で設けられたガス導入ガイド冷却用の冷媒流通路44と、ガス導入ガイド52の温度を検出する温度センサ45と、温度センサ45からの信号によりヒータ43の加熱量や冷媒流通路44に流す冷媒の温度および流量を制御する制御器(図示せず)とから構成されている。

【0066】ガス導入ガイド取付機構42は、例えばアルミナで作られた環状板であり、ガス導入ガイド52の下部周縁部から基板51に平行になるように延設され、その外周縁部は真空容器11の内面に取り付けられている。ガス導入ガイド取付機構42は、真空容器11と同じ温度に保持するための温度制御機構46を備えている。この温度制御機構46は、ガス導入ガイド取付機構42を加熱するヒータ47と、ガス導入ガイド取付機構42を冷却する冷媒を流す冷媒流通路48と、ガス導入ガイド取付機構42の温度を測定する温度センサ49と、温度センサ49の検出信号によりヒータ47の加熱量や冷媒流通路48に流す冷媒の温度および流量を制御する制御器(図示せず)で構成されている。

【0067】またガス導入口53に付設される上記ガス導入継手56は、好ましくは耐熱性に優れかつ熱伝導度の小さい樹脂で作られ、ガス導入ガイド52からガス導入配管55および真空容器11への熱の伝導を抑制する作用を有する。

【0068】上記の成膜処理装置10に対して、さらに前述した酸素供給系21とメタジケトン供給系23とバルブ223、25が付設され、さらに本発明に係るクリーニング方法を実施するための制御機構が付設される。

10 【0069】上記成膜処理装置では、主にガス導入ガイド52の基板対向面に膜が付着しやすい。そこで、真空容器11において適宜なタイミングで前述のクリーニング方法が実施される。

#### 【0070】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明によれば、酸化行程工程が連続過程となるようにクリーニング条件を設定するようとしたため、酸化銅等が溜まることなく、成膜処理装置の内部に付着した膜の表面から円滑に当該膜を除去することができる。

#### 20 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るクリーニング方法が適用される成膜処理装置の代表的構成を概略的に示した図である。

【図2】成膜処理装置の内部の具体的な例を示した拡断面図である。

【図3】スポンジ状になった薄膜の第一例を示す写真である。

【図4】スポンジ状になった薄膜の拡大断面を示す写真である。

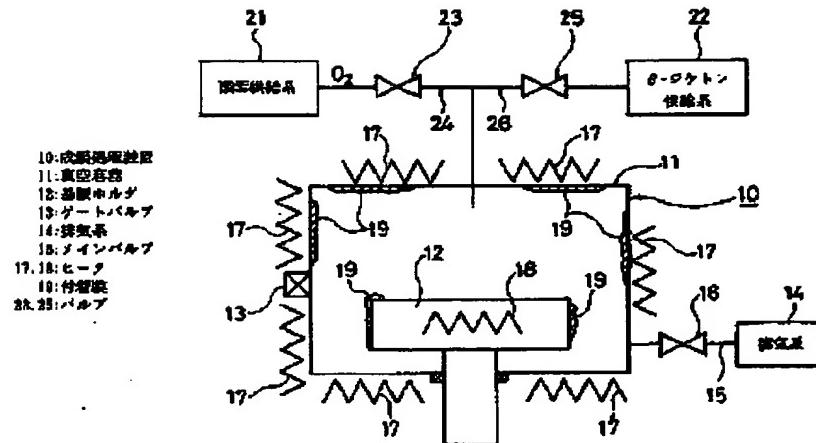
【図5】割れが生じた薄膜の外観を示す写真である。

30 【図6】割れが生じた薄膜の内側状態の拡大断面を示す写真である。

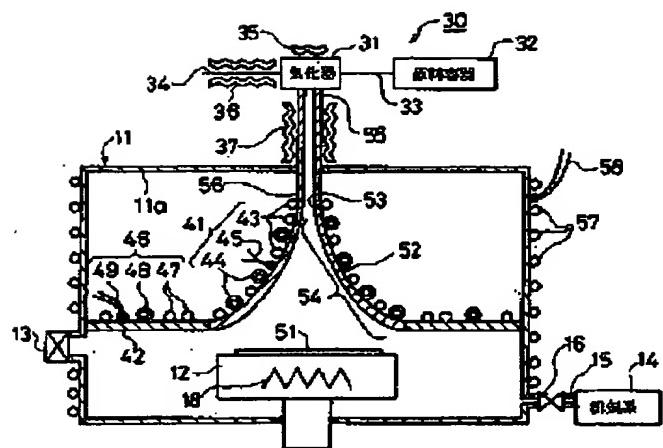
#### 【符号の説明】

10	成膜処理装置
11	真空容器
12	基板ホルダ
13	ゲートバルブ
14	排気系
16	メインバルブ
17, 18	ヒータ
40 19	付着膜
23, 25	バルブ

[圖 1 ]

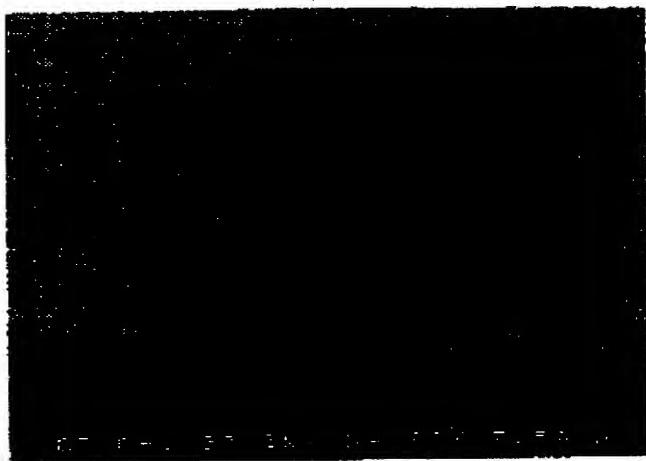


[圖2]



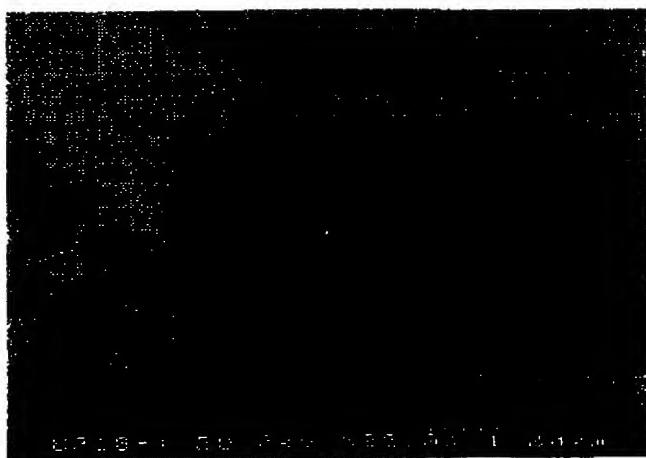
【図3】

画面代用写真



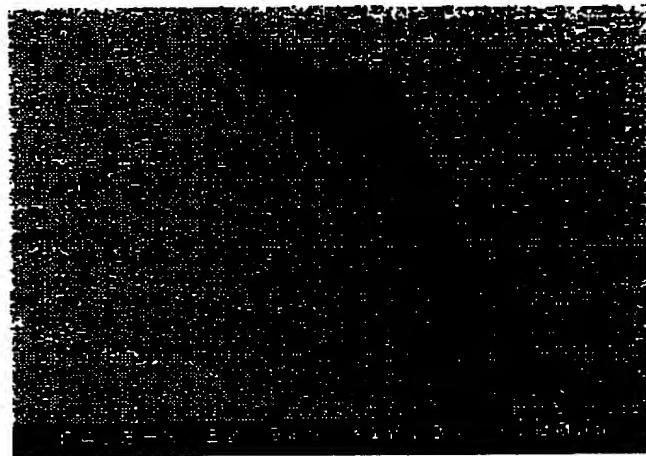
【図4】

画面代用写真



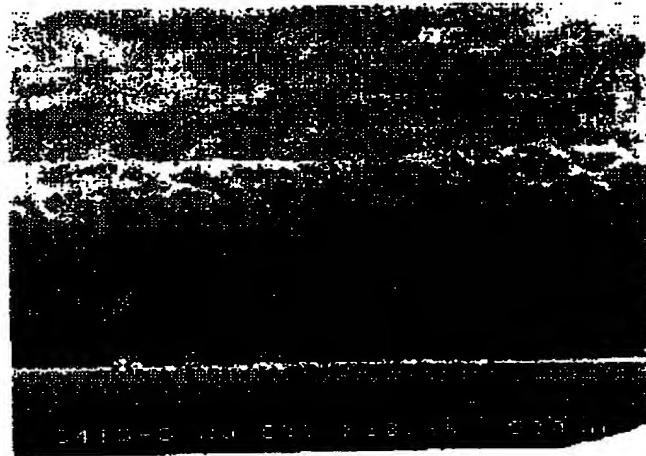
【図5】

## 裏面代用写真



【図6】

## 背面代用写真



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>°</sup>  
H 01 L 21/3065  
// H 01 L 21/205

識別記号

F I  
H 01 L 21/205  
21/302

N

(72)発明者 関口 敏  
東京都府中市四谷5丁目8番1号 アネル  
バ株式会社内

(72)発明者 岡田 修  
東京都府中市四谷5丁目8番1号 アネル  
バ株式会社内